

## ЛЕСОХИМИЯ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 676.1.022.1:668.743.54.

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Галимова, А.М. Полухина  
(A.V. Vurasko, B.N. Driker, A.R. Galimova, A.M. Polukhina)

УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ (MODIFICATION OF VEGETABLE CELLULOSE ALLOCATED FROM ANNUAL PLANTS)

*Изучены особенности модифицирования растительных целлюлоз, выделенных из однолетних растений.*

*Explore peculiarities of modification of vegetable cellulose extracted from annual plants.*

Наряду с древесиной важным источником сырья для получения целлюлозы служат недревесные однолетние растения. Одним из перспективных направлений получения целлюлозных материалов из подобного сырья является окислительно-органосольвентный способ делигнификации, позволяющий количественно выделить мало деструктированный углеводный комплекс. В качестве объектов исследования использовали шелуху риса и гречихи, которые являются крупнотоннажными ежегодно воспроизводимыми отходами переработки злаковых культур. В принципе, полученная таким образом целлюлоза должна иметь короткие волокна с низкой степенью кристалличности в связи с преобладанием аморфных областей. Наличие большого количества аморфных участков повышает реакционную способность целлюлозы (увеличивается сорбционная и адсорбционная емкость, способность к набуханию), что открывает новые возможности для химической модификации. Особый интерес для целлюлозы как нерастворимого природного полимера с ограниченной степенью набухания представляет механохимическая обработка.

Целью работы являлись исследования физико-химических изменений при механохимической обработке волокон целлюлозы из шелухи риса и гречихи для последующей химической модификации, в частности, этерификации сложными органическими веществами для получения биологически активных продуктов.

Механическая обработка проводилась на валковой шаровой мельнице ВМ (мягкие условия) и планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением 60 g (жесткие условия). Использовались воздушно-сухие целлюлозные

материалы. Для сравнения исследовались также механохимические превращения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) по ТУ 9169-034-07508003-02.

Полученные образцы подвергались исследованию гранулометрическим, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом. Изменения степени полимеризации определялись вискозиметрическим методом в медноаммиачном растворе (ГОСТ 9105).

Исходные технические целлюлозы, выделенные из шелухи риса и гречихи, представляют собой волокна, длиной от 0,8 до 1,2 мм. Механическая обработка разрушает первичную и вторичную клеточную стенку волокон до более мелких фрагментов, понижая крупность частиц исходного материала. В конечном итоге образуются частицы неправильной формы и их агрегаты с порядком крупности от  $\sim 1$  до  $\sim 10^2$  микрон.

В механически активированных образцах в результате термогравиметрических исследований установлено понижение температуры начала термического разложения целлюлозы с  $+320^\circ\text{C}$  до  $+250^\circ\text{C}$  и увеличение эндотермического эффекта потери воды в диапазоне температур от  $+70$  до  $+130^\circ\text{C}$ .

Рентгеноструктурные исследования позволяют оценить изменения степени кристалличности образцов. Во всех случаях происходит разупорядочение структуры целлюлозных материалов вплоть до их полной аморфизации. Данные изменения степени полимеризации приведены в таблице.

Изменение степени полимеризации при различных условиях обработки

| Условия обработки   | Средняя степень полимеризации |                                 |         |
|---------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------|
|                     | МКЦ                           | Техническая целлюлоза из шелухи |         |
|                     |                               | риса                            | гречихи |
| Исходная целлюлоза  | 160                           | 400                             | 900     |
| ВМ 7 ч              | 138                           | 315                             | 750     |
| АГО 3 мин           | 100                           | -                               | -       |
| АГО 10 мин          | 48                            | -                               | -       |
| ВМ 7 ч / АГО 3 мин  | 57                            | 240                             | 420     |
| ВМ 7 ч / АГО 10 мин | 56                            | 200                             | 194     |

Из данных, приведенных в таблице, видно, что механическая обработка во всех случаях приводит к уменьшению степени полимеризации. Причем макромолекулы, обладающие более высокой молекулярной массой (техническая целлюлоза из шелухи гречихи), имеют более высокую степень деполимеризации. Во всех исследованных случаях обработка в жестких условиях приводит к более глубоким изменениям характеристик образцов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что механо-химическая обработка приводит к частичной деполимеризации целлюлозных материалов и разупорядочению структуры их твердой фазы. Эти факторы должны благоприятствовать повышению их реакционной способности для последующей химической модификации в качестве сорбентов и носителей.

УДК 620.197.3

Б.Н. Дрикер, С.А. Тарасова, И.П. Сикорский  
(B.N. Driker, S.A. Tarasova, I.P. Sikorskiy)  
УГЛТУ, Екатеринбург  
(USFEU, Ekaterinburg)

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ФОСФОНАТОВ В ВОДОПОДГОТОВКЕ  
(THE USE OF ORGANOPHOSPHONATE-BASED COMPOSITIONS  
IN WATER TREATMENT)**

*Описано создание реагента для одновременного ингибирования коррозии и солеотложений на основе ГМДФ.*

*Preparation GMDTF based agent for simultaneous corrosion and scale inhibition.*

Созданию систем оборотного водоснабжения препятствуют процессы образования солеотложений, коррозии и биообрастаний.

Целью исследований являлось создание реагента многоцелевого назначения для одновременного ингибирования коррозии и солеотложений на основе гексаметилендиаминтетраметилфосфоновой кислоты (ГМДФ) [1].

Исследовались композиции ГМДФ с солями цинка при мольных соотношениях исходных ГМДФ:Zn(2+) 4:1 ÷ 2:1 соответственно.

Для выяснения способности этих реагентов ингибировать коррозию обработке подвергали техническую воду Северского трубного завода г. Полевской (жесткость 2,5 мг-экв/л, жесткость кальциевая 2,0 мг-экв/л, щелочность 1,5 мг-экв/л, скорость коррозии 0,22 мм/год ± 5%). Скорость коррозии измеряли с помощью прибора «Эксперт 004», выпускаемого ОАО «Эконикс эксперт» [2], при температуре 20°C, скорости перемешивания 1,2 м/сек, в непроточной ячейке двухэлектродными измерительными зондами, изготовленными из стали марки ст. 3. Полученные данные представлены в табл. 1.